

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
26 février 2004 (26.02.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/016630 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C07F 9/40, 9/30, 9/32, 9/09, 9/38, C08K 5/521, 5/5313, 5/5317

(21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR2003/002104

(22) Date de dépôt international : 7 juillet 2003 (07.07.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité : 0209528 26 juillet 2002 (26.07.2002) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) : CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, rue Michel-Ange, F-75016 PARIS (FR). UNIVERSITE MONTPELLIER II SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC [FR/FR]; Place Eugène Bataillon, F-34095 MONTPELLIER (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : MUTIN, Hubert [FR/FR]; 5, rue Ravel, F-34830 CLAPIERS (FR).

(74) Mandataires : SUEUR, Yvette etc.; Cabinet Sueur & L'Helgoualch, 109, boulevard Haussmann, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: ORGANOPHOSPHOROUS COMPOUNDS HAVING POLYSULFIDE BRIDGE

(54) Titre : COMPOSES ORGANOPHOSPHORES A PONT POLYSULFURE

(57) Abstract: The invention relates to organophosphorous compounds having a polysulfide bridge, the method for the production and use thereof in the form of a crosslinking agent between mineral or metallic filler and elastomer. Said compounds correspond to a formula (I) $(RO)_{2-t}R^1P(O)-O_x(CH_2)y-S_z-(CH_2)_tO_x-P(O)(OR)_{2-t}R^1$, therein R is hydrogen, alkyl, aryl, trialkylsilyl, trialkylamino or an alkaline metal; R¹ is alkyl or aryl; x is 0 or 1; y is an integer number ranging from 1 to 22, preferably from 2 to 4; z is 0 or 1.

(57) Abrégé : L'invention concerne des composés organophosphorés à pont polysulfure, leur procédé de préparation, et leur utilisation comme agent de couplage entre une charge minérale ou métallique, et un élastomère. Les composés répondent à la formule (I): à la formule $(RO)_{2-t}R^1P(O)-O_x(CH_2)y-S_z-(CH_2)_tO_x-P(O)(OR)_{2-t}R^1$, dans laquelle R représente un hydrogène, un alkyle, un aryle, un trialkylsilyle, un trialkylamino ou un métal alcalin ; R¹ représente un alkyle ou un aryle ; x est 0 ou 1 ; y est un nombre entier de 1 à 22, de préférence de 2 à 4 ; z ≥ 3 ; t est 0 ou 1.

WO 2004/016630 A1

Composés organophosphorés à pont polysulfure

La présente invention concerne des composés organophosphorés à pont polysulfure, leur procédé de préparation, et leur utilisation comme agent de couplage entre une charge minérale ou une charge métallique, et un élastomère.

Il est connu d'utiliser des agents de couplage dans les procédés visant à renforcer des matrices polymères par des particules minérales. On peut citer notamment les silanes répondant à la formule $(RO)_3Si(CH_2)_nS_m(CH_2)_nSi(OR_3)$ dans laquelle R = Et ou Me, n = 2 ou 3, m = 2 ou 4 (DE2141159), ou dans laquelle R = Et, n = 2 ou 3, m = 2 ou 4 (DE3311340) ou dans laquelle R = Et, n = 3, m = 4 (DE10015308). L'amélioration des propriétés mécaniques provient de l'augmentation de l'adhésion entre la matrice polymère et la charge minérale. Ces agents de couplage du type silane sont particulièrement efficaces lorsque les particules minérales sont la silice ou des argiles. Toutefois, l'amélioration des propriétés mécaniques de la matrice est moindre lorsque la charge minérale contient par exemple de l'oxyde de titane ou du carbonate de calcium et l'adhésion avec des surfaces métalliques est faible.

Il est en outre connu que l'utilisation de composés du type phosphate, phosphonate ou phosphinate, en remplacement des composés du type organosilane, permet une bonne adhésion du composé phosphate sur des matériaux minéraux tels que les oxydes de métal ou des surfaces métalliques. Par exemple, G. Guerrero, et al, [(2001), J. Mater. Chem, 11(12), 3161-31-65] décrit le greffage d'acide phényl phosphonique ou de ses esters d'éthyle ou de triméthylsilyle sur l'alumine. G. Guerrero, et al, [(2001), Chem. Mater., 13 : 4367-4373] décrit le greffage d'acide phényl phosphonique ou d'acide phényl phosphinique ou de leurs esters d'éthyle ou de triméthylsilyle sur TiO_2 . La formation de monocouches d'acide phosphonique sur des surfaces métalliques d'acier, d'aluminium, de cuivre ou de laiton est décrite par J.G. Alsten [Langmuir, (1999) 15 : 7605-7614]. T. Nakatsuka [Polym. Prep., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., (1983) 24(1) 202-203] décrit le greffage de divers phosphates,

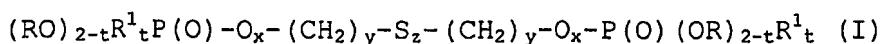
notamment de $(HO)_2P(O)-OC_8H_{17}$ sur $CaCO_3$. L'utilisation d'un additif du type mercaptoalkylphosphonate dans des compositions d'élastomère qui contiennent de la silice est décrite dans US-4,386,185 ; l'additif est un phosphonate 5 $(RO)_2P(O)-(CR')_nSH$, R étant un alkyle, un cycloalkyle ou un arylalkyle, R' est H ou un alkyle, n est de 1 à 8. La préparation de composés phosphorés, utilisés comme catalyseurs, est décrite dans EP-1157994 ; les composés répondent à la formule $(MO)_mP(O)(OX)_n(R)_p[-(O)_x-(Z-A)]_q$ dans laquelle M 10 est un cation monovalent, $m+n+p+x = 3$, R = hydrocarbone, X = hydrocarbone ou trialkylsilane, A peut contenir du soufre provenant par exemple d'un thiol ou un groupe SO_3 .

Il est connu que l'utilisation de composés du type monoalcoxytitanates comme agent de couplage permet 15 d'augmenter la quantité de charge minérale ajoutée à un matériau thermoplastique, sans nuire à sa fluidité (S. Monte, et al, (1976) Proc., Annu. Conf., Reinf. Plast./Compos. Inst., Soc. Plast. Ind. 31 6-E).

On connaît par ailleurs des composés du type 20 tétrasodium 2,2'-(dithiobis)éthanephosphonate utiles comme médicament (WO9814426) et des dithioéthers du type $(HO)_2P(O)-(CH_2)_mS_2-(CH_2)_m-P(O)(OH)_2$ utiles pour réduire l'effet toxique du carboplatine (WO9811898). On connaît en outre l'utilisation de disulfures comprenant des groupes 25 terminaux du type éthylphosphonate, comme additif de lubrification des carburants (GB1189304)

Le but de la présente invention est de fournir des composés utiles comme agents de couplage entre une matrice polymère et une charge minérale ou métallique, présentant 30 des propriétés améliorées, notamment avec des charges minérales autres que les silices.

La présente invention a pour objet des composés qui répondent à la formule :



35 dans laquelle :

- R représente un hydrogène, un alkyle, un aryle, un trialkylsilyle, un trialkylamino ou un métal alcalin ;

- R^1 représente un alkyle ou un aryle ;
- x est 0 ou 1 ;
- y est un nombre entier de 1 à 22, de préférence de 2 à 4 ;
- $z \geq 3$;
- 5 • t est 0 ou 1.

Dans les composés de l'invention, lorsque R est un groupe alkyle, il est de préférence choisi parmi les radicaux alkyles ayant de 1 à 6 atomes de carbone. Lorsque R est un groupe aryle, il est de préférence choisi parmi le 10 phényle, le benzyle et le tolyle. Le groupe trialkylsilyle est de préférence un groupe R'^3Si- dans lequel les substituants R' représentent des groupes alkyles identiques ou différents ayant de 1 à 3 atomes de carbone. Le groupe trialkylamino est de préférence un groupe R''^3N- dans lequel 15 les substituants R'' représentent des groupes alkyles identiques ou différents ayant de 1 à 5 atomes de carbone. Lorsque R est un métal alcalin, on préfère en particulier Na et K.

Le substituant R^1 est de préférence un radical alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone, ou un radical aryle 20 choisi parmi le phényle, le benzyle et le tolyle.

Parmi les composés de l'invention, on peut distinguer les composés pour lesquels $x = 0$, c'est-à-dire les phosphonates $(RO)_2P(O)-(CH_2)_y-S_z-(CH_2)_y-P(O)(OR)_2$ (II) et les phosphinates $(RO)R^1P(O)-(CH_2)_y-S_z-(CH_2)_y-P(O)(OR)R^1$ (IV).

25 On peut en outre citer les composés dans lesquels $x = 1$, c'est-à-dire les phosphates $(RO)_2P(O)-O-(CH_2)_y-S_z-(CH_2)_y-O-P(O)(OR)_2$ (III) et $(RO)R^1P(O)-O-(CH_2)_y-S_z-(CH_2)_y-O-P(O)(OR)R^1$ (V).

Parmi ces composés, on préfère tout particulièrement ceux qui ont un nombre moyen d'atomes de soufre z compris 30 entre 3 et 5, et plus particulièrement les composés dans lesquels z est en moyenne égal à 4.

Les composés selon l'invention peuvent être préparés par des procédés mettant en œuvre des réactions classiques de la chimie du soufre et du phosphore. Quelques cas 35 particuliers sont indiqués ci-dessous.

Les composés phosphonates correspondant à la formule (II) dans laquelle $z = 4$ et R est un alkyle R_a peuvent être préparés par exemple par le procédé suivant :

- au cours d'une première étape, on fait réagir le trialkylphosphite $P(ORa)_3$ (VI) avec le dibromoalkylène $Br-(CH_2)_y-Br$ (VII) à une température de l'ordre de 140°C pour obtenir $Br-(CH_2)_y-P(O)(ORa)_2$ (VIII)

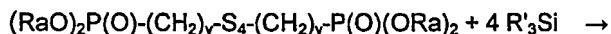
5 - au cours d'une seconde étape, on fait réagir le phosphonate $Br-(CH_2)_y-P(O)(ORa)_2$ (VIII) avec Na_2S_4 sous reflux du méthanol. L'on obtient un produit dont la composition moyenne correspond à la formule



10 dans laquelle Ra est un alkyle.

Un phosphinate (IVa) correspondant à la formule (IV) dans laquelle R est Ra et z = 4 peut être obtenu par un procédé similaire, en remplaçant lors de la première étape, le réactif $P(ORa)_3$ (VI) par un réactif $P(ORa)_2R^1$ (IX).

15 Un phosphonate, qui correspond à la formule (II) dans laquelle z = 4 et R est un trialkylsilyle R'_3Si , peut être obtenu en faisant réagir le composé (IIa) avec un bromure de trialkylsilane R'_3SiBr selon le schéma réactionnel suivant :



Un composé $(HO)_2P(O)-(CH_2)_y-S_4-(CH_2)_y-P(O)(OH)_2$ (IIc), qui correspond à la formule (II) dans laquelle z = 4 et R est H, peut être obtenu soit par hydrolyse du composé (IIa) correspondant, soit par hydrolyse ou par alcoolyse du composé (IIb) 25 correspondant. L'hydrolyse du composé (IIb) est une méthode douce, particulièrement préférée.

Un phosphate (IIIa) correspondant à la formule moyenne (III) dans laquelle R est H peut être obtenu par un procédé dans lequel :

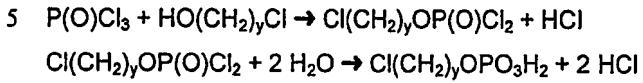
30 - au cours d'une première étape, on fait réagir $P(O)Cl_3$ avec un composé $HO(CH_2)_yCl$ en proportions stœchiométriques pour obtenir le composé $Cl(CH_2)_yOP(O)Cl_2$;

- au cours d'une deuxième étape, on hydrolyse le composé $Cl(CH_2)_yOP(O)Cl_2$ pour obtenir le composé $Cl(CH_2)_yOPO_3H_2$;

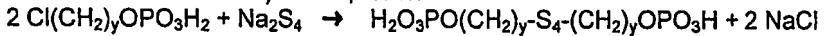
35 - au cours d'une troisième étape, on fait réagir $Cl(CH_2)_yOPO_3H_2$ avec Na_2S_4 sous reflux du méthanol, puis on fait

un échange d'ions pour obtenir le composé $(HO)_2P(O)-O-(CH_2)_y-S_x-(CH_2)_y-O-P(O)(OH)_2$.

Le schéma réactionnel correspondant à ce procédé est le suivant :



1) MeOH, reflux



2) échange d'ions

10 Les composés organophosphorés de la présente invention sont utilisables comme agents de couplage entre des charges minérales et des élastomères, dans les domaines techniques dans lesquels des charges sont utilisées pour améliorer les propriétés des élastomères. Bien que les composés dans 15 lesquels R est un trialkylsilane soient sensibles à l'hydrolyse, ils peuvent néanmoins être utilisés comme agents de couplage. Parmi les charges minérales, on peut citer notamment les oxydes, les hydroxydes et les carbonates, tels que par exemple la silice, l'alumine, 20 l'oxyde de titane, les silicoaluminates et les argiles. On peut également citer les matériaux métalliques tels que les aciers, le cuivre et l'aluminium.

La présente invention est décrite plus en détail par les exemples qui sont donnés ci-après à titre d'illustration, mais auxquels elle n'est cependant pas limitée.

Exemple 1

Préparation de $(EtO)_2P(O)-(CH_2)_3-S_4-(CH_2)_3-P(O)(OEt)_2$

Au cours d'une première étape, on a préparé le diéthyl-3-bromopropylphosphonate $(EtO)_2P(O)-(CH_2)_3-Br$ de la manière suivante. Dans un réacteur sous atmosphère d'azote, on a introduit 1 équivalent de triéthylphosphite $P(OEt)_3$ et 1,5 équivalent de 1,3-dibromopropane. Le réacteur a été porté à 140°C et maintenu à cette température sous agitation pendant 15 heures. Après distillation, on a obtenu le composé $(EtO)_2P(O)-(CH_2)_3-Br$ 35 avec un rendement de 60% par rapport au triéthylphosphite introduit.

Ensuite, dans un réacteur sous atmosphère d'azote, on a introduit 1,71 g de Na_2S_4 et 20 ml de méthanol anhydre. Le

réacteur a été chauffé jusqu'au reflux du méthanol, et on a ajouté goutte à goutte 5 g (2 équivalents) de $(EtO)_2P(O)-(CH_2)_3-Br$ dissous dans 20 ml de méthanol anhydre. Après $\frac{1}{2}$ heure de reflux, le réacteur a été refroidi jusqu'à la température ambiante. Après séparation du précipité de NaBr, évaporation sous vide et filtration, on a ajouté 30 ml de toluène anhydre. Après filtration et évaporation sous vide, on a obtenu 3,7 g d'une huile jaune. La formation de $(EtO)_2P(O)-(CH_2)_3-S_4-(CH_2)_3-P(O)(OEt)_2$ avec un rendement de 76% est confirmée par RMN du proton et par l'analyse élémentaire.

Exemple 2

Préparation de $(Me_3SiO)_2P(O)-(CH_2)_3-S_4-(CH_2)_3-P(O)(OSiMe_3)_2$

Dans un réacteur sous atmosphère d'azote, on a introduit 5 g de $(EtO)_2P(O)-(CH_2)_3-S_4-(CH_2)_3-P(O)(OEt)_2$ (obtenu selon le procédé de l'exemple 1) dans 20 ml de dichlorométhane. On a ajouté 8 g de Me_3SiBr et le mélange réactionnel a été agité à température ambiante pendant 10 heures. Après évaporation sous vide, on a obtenu 6,6 g d'une huile jaune. La RMN du proton et l'analyse élémentaire confirment la formation de $(Me_3SiO)_2P(O)-(CH_2)_3-S_4-(CH_2)_3-P(O)(OSiMe_3)_2$.

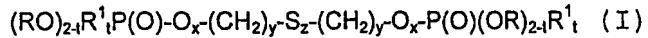
Exemple 3

Préparation de $(HO)_2P(O)-(CH_2)_3-S_4-(CH_2)_3-P(O)(OH)_2$

Dans un réacteur, on introduit 5 g du composé $(Me_3SiO)_2P(O)-(CH_2)_3-S_4-(CH_2)_3-P(O)(OSiMe_3)_2$ obtenu selon le procédé de l'exemple 2, et on a ajouté 30 ml de méthanol. Après agitation à 40°C pendant 6 heures et évaporation sous vide, on a obtenu 2,9 g d'un solide jaune. La RMN du proton et l'analyse élémentaire confirment la formation de $(HO)_2P(O)-(CH_2)_3-S_4-(CH_2)_3-P(O)(OH)_2$.

Revendications

1. Composé répondant à la formule



dans laquelle :

- R représente un hydrogène, un alkyle, un aryle, un 5 trialkylsilyle, un trialkylamino, ou un métal alcalin,
- R¹ représente un alkyle ou un aryle
- x est 0 ou 1
- y est un nombre entier de 1 à 22,
- z ≥ 3
- 10 • t est 0 ou 1.

2. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que R est un radical alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone.

3. Composé selon la revendication 1, caractérisé en 15 ce que R est un groupe trialkylsilyle R',Si- dans lequel les substituants R' représentent des groupes alkyles identiques ou différents ayant de 1 à 3 atomes de carbone.

4. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que R est un groupe trialkylamino R"₃N- dans lequel les 20 substituants R" représentent des groupes alkyles identiques ou différents ayant de 1 à 5 atomes de carbone.

5. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que R est un métal alcalin choisi parmi Na et K.

6. Composé selon la revendication 1, caractérisé en 25 ce que x = 0.

7. Composé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'il répond à la formule (RO)₂P(O)-(CH₂)_yS_z-(CH₂)_y-P(O)(OR)₂ (II).

8. Composé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'il répond à la formule (RO)R¹P(O)-(CH₂)_yS_z-(CH₂)_y-P(O)(OR)R¹ 30 (IV).

9. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que x = 1.

10. Composé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il répond à la formule (RO)₂P(O)-O-(CH₂)_yS_z-(CH₂)_y-O-P(O)(OR)₂ 35 (III).

11. Composé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il répond à la formule $(RO)R^1P(O)-O-(CH_2)_y-S_z-(CH_2)_y-O-P(O)(OR)R^1$ (V).

12. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que z est en moyenne égal à 4.

13. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que R^1 est un radical alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone, ou un radical aryle choisi parmi les radicaux phényle, benzyle ou tolyle.

14. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que y est un nombre entier de 2 à 4.

15. Matériau composite comportant une matrice élastomère et une charge minérale, caractérisé en ce qu'il contient un composé selon la revendication 1 comme agent de couplage.

16. Matériau selon la revendication 15, caractérisé en ce que la charge minérale est un oxyde, un hydroxyde, un carbonate ou un silicoaluminate.

17. Matériau selon la revendication 15, caractérisé en ce que la charge minérale est un matériau métallique choisi parmi les aciers, l'aluminium et le cuivre.

18. Procédé de préparation d'un composé selon la revendication 7 dans lequel chacun des groupes R est un alkyle Ra et $z=4$, caractérisé en ce que :

25 - au cours d'une première étape, on fait réagir le trialcoxyphosphonate $P(ORa)_3$ (VI) avec le dibromoalkylène $Br-(CH_2)_y-Br$ (VII) à une température de l'ordre de 140°C pour obtenir $Br-(CH_2)_y-P(O)(ORa)_2$ (VIII)

- au cours d'une seconde étape, on fait réagir le phosphonate $Br-(CH_2)_y-P(O)(ORa)_2$ (VIII) avec Na_2S_4 sous reflux du méthanol, pour obtenir le composé $(RaO)_2P(O)-(CH_2)_y-S_4-(CH_2)_y-P(O)(ORa)_2$ (IIa).

19. Procédé de préparation d'un composé selon la revendication 7 dans lequel chacun des groupes R est un trialkylsilyl R'3Si-, caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir le composé $(RaO)_2P(O)-(CH_2)_y-S_4-(CH_2)_y-P(O)(ORa)_2$ (IIa) avec un bromure de trialkylsilane R'3SiBr dans un rapport

molaire 1/4, pour obtenir le composé (IIb) $(R'_3SiO)_2P(O)-(CH_2)_yS_4-(CH_2)_y-P(O)(OSiR'_3)_2$.

20. Procédé de préparation d'un composé selon la revendication 7 dans lequel R est H, caractérisé en ce qu'il 5 consiste à effectuer une hydrolyse d'un composé $(Ra)_2P(O)-(CH_2)_yS_4-(CH_2)_y-P(O)(ORa)_2$, dans lequel Ra est un alkyle, ou une hydrolyse ou une alcoolysé d'un composé $(R'_3SiO)_2P(O)-(CH_2)_yS_4-(CH_2)_y-P(O)(OSiR'_3)_2$.

21. Procédé de préparation d'un composé selon la 10 revendication 10 dans lequel R représente H, caractérisé en ce que :

- au cours d'une première étape, on fait réagir $P(O)Cl_3$ avec $HO(CH_2)_yCl$ en proportions stœchiométriques pour obtenir le composé $Cl(CH_2)_yOP(O)Cl_2$;

15 - au cours d'une deuxième étape, on hydrolyse le composé $Cl(CH_2)_3OP(O)Cl_2$ pour obtenir le composé $Cl(CH_2)_yOPO_3H_2$;

- au cours d'une troisième étape, on fait réagir $Cl(CH_2)_yOPO_3H_2$ avec Na_2S_4 sous reflux du méthanol, puis on fait un échange d'ions pour obtenir le composé 20 $(HO)_2P(O)-O-(CH_2)_yS_z-(CH_2)_y-O-P(O)(OH)_2$.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 03/02104

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C07F9/40 C07F9/30 C07F9/32 C07F9/09 C07F9/38 C08K5/521 C08K5/5313 C08K5/5317					
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC					
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C07F C08K					
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched					
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) CHEM ABS Data, EPO-Internal					
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages				Relevant to claim No.
A	FR 2 149 339 A (DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHEIDEANSTALT) 30 March 1973 (1973-03-30) cited in the application the whole document ---				1,15
A	US 4 386 185 A (GARY D. MACDONELL) 31 May 1983 (1983-05-31) cited in the application the whole document ---				1,15
A	US 3 979 369 A (CHESTER DRAPER TRIVETTE) 7 September 1976 (1976-09-07) table XVIII ---				1,15
					-/--
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.			<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed					
T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family					
Date of the actual completion of the International search			Date of mailing of the international search report		
4 December 2003			16/12/2003		
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016			Authorized officer Beslier, L		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/02104

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 157 994 A (INSTITUT FRANCAIS DU PÉTROLE) 28 November 2001 (2001-11-28) cited in the application the whole document -----	1,15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/02104

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date	
FR 2149339	A	30-03-1973		DE 2141159 A1 DE 2141160 A1 DE 2212239 A1 AT 315874 B BE 787691 A1 BR 7205584 A CS 188151 B2 DD 99585 A5 ES 403883 A1 FR 2149339 A1 GB 1394135 A IT 962125 B JP 48029726 A JP 51028623 B NL 7209035 A ,B SU 511863 A3 US 3842111 A US 3873489 A US 3978103 A US 3997356 A US 4076550 A AT 319970 B AT 320675 B NL 7209034 A ,B SU 496737 A3 AR 197107 A1 CA 1018991 A1		01-03-1973 01-03-1973 04-10-1973 10-06-1974 19-02-1973 04-05-1976 28-02-1979 12-08-1973 01-05-1975 30-03-1973 14-05-1975 20-12-1973 19-04-1973 20-08-1976 20-02-1973 25-04-1976 15-10-1974 25-03-1975 31-08-1976 14-12-1976 28-02-1978 27-01-1975 25-02-1975 20-02-1973 25-12-1975 15-03-1974 11-10-1977
US 4386185	A	31-05-1983	US	4401535 A	30-08-1983	
US 3979369	A	07-09-1976	US	3869435 A CA 987840 A1 DE 2256511 A1 DE 2265382 A1 FR 2186970 A5 GB 1388280 A GB 1388279 A IT 971005 B JP 1016106 C JP 48062844 A JP 55004136 B	04-03-1975 20-04-1976 30-05-1973 26-01-1984 11-01-1974 26-03-1975 26-03-1975 30-04-1974 29-09-1980 01-09-1973 29-01-1980	
EP 1157994	A	28-11-2001	FR	2809400 A1 EP 1157994 A1 JP 2002030090 A US 2002128150 A1	30-11-2001 28-11-2001 29-01-2002 12-09-2002	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR 03/02104

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C07F9/40 C07F9/30 C07F9/32 C07F9/09 C07F9/38 C08K5/521 C08K5/5313 C08K5/5317						
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB						
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C07F C08K						
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche						
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) CHEM ABS Data, EPO-Internal						
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS						
Catégorie * Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents				no. des revendications visées		
A	FR 2 149 339 A (DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHEIDENSTALT) 30 mars 1973 (1973-03-30) cité dans la demande le document en entier ---				1,15	
	A	US 4 386 185 A (GARY D. MACDONELL) 31 mai 1983 (1983-05-31) cité dans la demande le document en entier ---				1,15
		A	US 3 979 369 A (CHESTER DRAPER TRIVETTE) 7 septembre 1976 (1976-09-07) tableau XVIII ---			
					-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents			<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe			
* Catégories spéciales de documents cités: *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date *L* document pouvant poser un doute sur une revendication de priorité ou pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (elle qu'indiquée) *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée						
T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier *&* document qui fait partie de la même famille de brevets						
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale				
4 décembre 2003		16/12/2003				
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016			Fonctionnaire autorisé Beslier, L			

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALEDemande Internationale No
PCT/FR 03/02104**C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 1 157 994 A (INSTITUT FRANCAIS DU PÉTROLE) 28 novembre 2001 (2001-11-28) cité dans la demande le document en entier	1,15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 03/02104

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2149339	A	30-03-1973	DE	2141159 A1	01-03-1973
			DE	2141160 A1	01-03-1973
			DE	2212239 A1	04-10-1973
			AT	315874 B	10-06-1974
			BE	787691 A1	19-02-1973
			BR	7205584 A	04-05-1976
			CS	188151 B2	28-02-1979
			DD	99585 A5	12-08-1973
			ES	403883 A1	01-05-1975
			FR	2149339 A1	30-03-1973
			GB	1394135 A	14-05-1975
			IT	962125 B	20-12-1973
			JP	48029726 A	19-04-1973
			JP	51028623 B	20-08-1976
			NL	7209035 A , B	20-02-1973
			SU	511863 A3	25-04-1976
			US	3842111 A	15-10-1974
			US	3873489 A	25-03-1975
			US	3978103 A	31-08-1976
			US	3997356 A	14-12-1976
			US	4076550 A	28-02-1978
			AT	319970 B	27-01-1975
			AT	320675 B	25-02-1975
			NL	7209034 A , B	20-02-1973
			SU	496737 A3	25-12-1975
			AR	197107 A1	15-03-1974
			CA	1018991 A1	11-10-1977
US 4386185	A	31-05-1983	US	4401535 A	30-08-1983
US 3979369	A	07-09-1976	US	3869435 A	04-03-1975
			CA	987840 A1	20-04-1976
			DE	2256511 A1	30-05-1973
			DE	2265382 A1	26-01-1984
			FR	2186970 A5	11-01-1974
			GB	1388280 A	26-03-1975
			GB	1388279 A	26-03-1975
			IT	971005 B	30-04-1974
			JP	1016106 C	29-09-1980
			JP	48062844 A	01-09-1973
			JP	55004136 B	29-01-1980
EP 1157994	A	28-11-2001	FR	2809400 A1	30-11-2001
			EP	1157994 A1	28-11-2001
			JP	2002030090 A	29-01-2002
			US	2002128150 A1	12-09-2002